

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) 【公開番号】 特開平 6 - 1 7 0 9 1 1

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 6 - 170911

(43) 【公開日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 6 月 2 1 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 6 year (1994) June 21 day

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルムの製造方法

(54) [Title of Invention] production method of polyester film

(51) 【国際特許分類第 5 版】

(51) [International Patent Classification 5th Edition].

B29C 47/00 8016-4F

B29C 47/00 8016-4F

C08G 63/78 NMR 7107-4J

C08G 63/78 NMR 7107-4J

C08K 5/49

C08K 5/49

C08L 67/02 KKC 8933-4J

C08L 67/02 KKC 8933-4J

// B29K 67:00

// B29K 67:00

B29L 7:00 0000-4F

B29L 7:00 0000-4F

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【全頁数】 6

[Number of Pages in Document] 6

(21) 【出願番号】 特願平 4 - 3 3 1 6 4 0

(21) [Application Number] Patent application Hei 4 - 331640

(22) 【出願日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 1 2 月 1 1 日

(22) [Application Date] Heisei 4 year (1992) December 11 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 0 0 1

[Applicant Code] 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

[Name] Teijin Limited

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi 1 Chome 6-7

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 栗原 英資

[Name] Kurihara Hidetsugu

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社相模原研究センター内

[Address] The inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Koyama 3 Chome 3 7- 1 9 Teijin Limited Sagami-hara Research Center

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 東條 光峰

[Name] Tojo Mitsumine

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

[Address] The inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Koyama 3 Chome 37-19 Teijin Limited Sagami-hara Research Center

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】前田 純博

[Name] Maeda Sumihiro

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 ポリマーの熱安定性を高めてフィルム中の不溶性異物の生成を抑制し、優れた品質のポリエステルフィルムを製造する方法を提供する。

[Objective] Raising the heat stability of the polymer, you control the formation of the insoluble foreign matter in the film, you offer the method which produces the polyester film of the quality which is superior.

【構成】 チタン化合物をチタン原子換算で7～120ppm用いて重合したポリエステルをダイから熔融押し出し急冷して、所望によりさらに延伸、熱固定処理を施してフィルムを製造するに際し、重合が実質的に完了したときから熔融押し出す迄の任意の段階で、ポリエステルのリン化合物の少くとも1種を、リン原子とチタン原子のグラム原子比(P/Ti)が0.5～4.0でありかつリン原子の量が150ppm以下となる割合で添加し、含有させることを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

[Constitution] The 7 to 120 ppm using the titanium compound with the titanium atom conversion, the melt extrusion it does the polyester which the polymerization is done from the die, the quench doing. With desire furthermore the drawing, Administering the heat-set treatment, it produces the film at the time of, When the polymerization completes in the actual from, until the melt extrusion it does, with the optional step, at least in the polyester the 1 kind of the phosphorus compound, the gram atomic ratio (P/Ti) of the phosphorus atom and the titanium atom is the 0.5 to 4.0 and the production method of the polyester film which designates that and it adds with the fraction where the quantity of the phosphorus atom becomes the 150 ppm or less, contains as feature.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 チタン化合物をチタン原子換算で7～120ppm用いて重合したポリエステルをダイから熔融押し出し急冷して、所望によりさらに延伸、熱固定処理を施してフィルムを製造するに際し、重合が実質的に完了したときから熔融押し出す迄の任意の段階で、ポリエステルのリン化合物の少くとも1種を、リン原子とチタン原子のグラム原子比(P/Ti)が0.5～4.0でありかつリン原子の量が150ppm以下となる割合で添加し、含有させることを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

[Claim 1] The 7 to 120 ppm using the titanium compound with the titanium atom conversion, the melt extrusion it does the polyester which the polymerization is done from the die, the quench doing. With desire furthermore the drawing, Administering the heat-set treatment, it produces the film at the time of, When the polymerization completes in the actual from, until the melt extrusion it does, with the optional step, at least in the polyester the 1 kind of the phosphorus compound, the gram atomic ratio (P/Ti) of the phosphorus atom and the titanium atom is the 0.5 to 4.0 and the production method of the polyester film which designates that and it adds with the fraction where the quantity of the phosphorus atom becomes the 150 ppm or less, contains as feature.

【請求項2】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項1記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[Claim 2] The Claim 1 where the polyester is the polyethylene terephthalate the production method of the polyester film which is stated.

【請求項3】 ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレートである請求項1記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[Claim 3] The Claim 1 where the polyester is the polyethylene -2,6-naphthalate the production method of the polyester film which is stated.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエステルフィルムの製造方法に関し、更に詳しくはポリマーの熱安定性を高めてフィルム中の不溶性異物の生成を抑制し、優れた品質のポリエステルフィルムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは優れた物理的、化学的特性を有し、磁気テープ、電気絶縁材料、コンデンサー、写真フィルム、包装材などのフィルム用途に広く用いられている。

【0003】かかる芳香族ポリエステルは、通常テレフタル酸ジアルキルエステルとエチレングリコールとを130～270℃に加熱して副生するアルコールを留出させながらエステル交換反応せしめ、次に生成したテレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を減圧下250～300℃に加熱して副生する遊離グリコールを留出させながら重合反応せしめることによって製造されている。このようにして得られた芳香族ポリエステルは、例えば熔融状態で微細なスリットからフィルム状に押し出し、次いで延伸することで実用に供されている。

【0004】芳香族ポリエステルの製造に当っては、その反応を円滑に進行させるために触媒が必要であり、かかる触媒として種々の金属化合物が提案されている。特にエステル交換反応触媒としては酢酸マンガンの如きマンガ化合物が優れたエステル交換能を有し、比較的良好的品質のポリエステルを形成するため広く使用されている。また、重合反応触媒としては三酸化アンチモンの如きアンチモン化合物が優れた重合反応促進効果を有し、比較的良好的色調のポリエステルを形成することから最も広く使用されている。

【0005】しかしながら、マンガ化合物—アンチモン化合物の触媒系を用いて得られるポリエステルは成形性に劣る欠点がある。即ち、フィルム成形時には、フィッシュアイが発生しあるいは発生し易い。

【0006】従来、これら欠点についてはポリマー中に生成した不溶性異物によると考えられ、その対策として、マンガ化合物とコバルト化合物とを特定の量と割合で併用し、更に重合反応触媒として特定のチタン化合物の特定量

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention furthermore, details raising the heat stability of the polymer, control the formation of the insoluble foreign matter in the film in regard to the production method of the polyester film, regard the method which produces the polyester film of the quality which is superior.

[0002]

[Prior Art] The aromatic polyester which is represented in the polyethylene terephthalate has the physical and the chemical characteristic which are superior, is widely used for the film application of the or the like such as magnetic tape, electrically insulating material, condenser, photographic film and packaging material.

[0003] While, while usually heating with the terephthalic acid dialkyl ester and the ethyleneglycol to the 130 to 270 °C and the distillation doing the alcohol which the by-production it does, the ester exchange reaction doing this aromatic polyester, heating the glycol ester and its low molecular weight polymer of the terephthalic acid which is formed next to the 250 to 300 °C under the reduced pressure, the distillation doing the free glycol which the by-production it does it is produced by the polymerization reaction doing. With the for example molten state from the microscopic slit the extrusion it does the aromatic polyester which can this way, in the film, it is offered to utility by the fact that the drawing it does next.

[0004] At the time of the production of the aromatic polyester, the catalyst is necessary in order to advance the reaction smoothly, the various metal compound is proposed as the catalyst. Especially in order it possesses the ester exchange capability where the manganese compound like the manganese acetate as the ester exchange reaction catalyst is superior, relative the polyester of the satisfactory quality to form it is used widely. In addition, it possesses the polymerization reaction promoting effect where the antimony compound like the antimony trioxide as the polymerization reaction catalyst is superior, relatively it is most widely used from the thing which forms the polyester of the satisfactory color.

[0005] But, as for the polyester which can obtain making use of the catalyst system of the manganese compound - antimony compound there is a deficiency which is inferior to the moldability. Namely, the fish-eye occurs at the time of the film molding and or is easy to occur.

[0006] Conventional, According to the insoluble foreign matter which is formed in the polymer concerning these deficiency they to be thought, The countermeasure doing, manganese compound and cobalt compound with specific quantity and fraction

を使用する方法（特公昭60—42810号）、マンガン化合物とアルカリ金属化合物とを特定の量と割合で併用し、かつ特定のリン化合物を用い、更に重合反応触媒として特定のチタン化合物の特定量を使用する方法（特開昭63—278927号）などが提案されているが、いまだ十分な効果をあげるに至っていない。特にチタン化合物を使用したポリエステルはチタン化合物の代りにアンチモン化合物を用いたポリエステルに比べて、200℃以上の高温での重合度の低下が大きく、従ってフィルムの強度が劣ることが多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリマーの熱安定性を高めてフィルム中の不溶性異物の生成を抑制し、優れた品質を有し、例えばオーディオ用磁気テープ、ビデオ用磁気テープ、コンピューター用磁気テープ、フロッピーディスク、X線写真フィルム、テレホンカード、メンブレン、ジアゾマイクロフィルム等の基材として有用なポリエステルフィルムの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、本発明によれば、チタン化合物をチタン原子換算で7～120ppm用いて重合したポリエステルをダイから熔融押出し急冷して、所望によりさらに延伸、熱固定処理を施してフィルムを製造するに際し、重合が実質的に完了したときから熔融押出す迄の任意の段階で、ポリエステルにリン化合物の少くとも1種を、リン原子とチタン原子のグラム原子比（P/Ti）が0.5～4.0であり、かつリン原子の量が150ppm以下となる割合で添加し、含有させることを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法によって達成される。

【0009】本発明のフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。かかるポリエステルの好ましい具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジシソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ（1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキ

combined use to do, Furthermore the method which uses the certain amount of the specific titanium compound as the polymerization reaction catalyst (Japan Examined Patent Publication Sho 60-42810), The manganese compound and the alkali metal compound the combined use are done with the specific quantity and the fraction, the method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-278927) or the like which uses the certain amount of the specific titanium compound at the same time making use of the specific phosphorus compound, furthermore as the polymerization reaction catalyst is proposed, but the sufficient effect increasing it has not reached the point of yet. Especially, as for the polyester which uses the titanium compound decrease of the degree of polymerization with the high temperature of the 200 °C or higher is large in comparison with the polyester which uses the antimony compound in place of the titanium compound, is many a thing where therefore the strength of the film is inferior.

【0007】

【Problems to be Solved by the Invention】 There are times when the objective of this invention, raising the heat stability of the polymer, controls the formation of the insoluble foreign matter in the film, possesses the quality which is superior, offers the production method of the useful polyester film the magnetic tape for the for example audio, the magnetic tape for the video, as the substrate of the computer magnetic tape, the floppy disk, the X-ray photographic film, the telephone card, the membrane and the diazo micro film etc.

【0008】

【Means to Solve the Problems】 As for objective of this invention, In this invention we depend, The 7 to 120 ppm using the titanium compound with the titanium atom conversion, the melt extrusion it does the polyester which the polymerization is done from the die, the quench doing, With desire furthermore the drawing, Administering the heat-set treatment, it produces the film at the time of, When the polymerization completes in the actual from, until the melt extrusion it does, with the optional step, at least in the polyester the 1 kind of the phosphorus compound, the gram atomic ratio (P/Ti) of the phosphorus atom and the titanium atom is the 0.5 to 4.0, it adds with the fraction where at the same time the quantity of the phosphorus atom becomes the 150 ppm or less, it is achieved by the production method of the polyester film which designates that it contains as feature.

【0009】 The polyester which forms the film of this invention the aromatic dibasic acid or the ester-forming derivative and the diol or the is the linear saturated polyester which is synthesized from the ester-forming derivative. The polyethylene terephthalate, the polyethylene isophthalate, the polytetramethylene terephthalate and the poly (1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate), be able to illustrate the polyethylene -2,6- naphthalene dicarboxylate etc as the

シレート等が例示でき、これらの共重合体又はこれらと小割合の他樹脂とのブレンド物なども含まれる。これらの中、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが好ましい。

【0010】かかるポリエステルは従来から知られている方法で製造することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応又はジメチルテレフタレートとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめ、次いで反応生成物を重合せしめる方法で製造することができる。このエステル交換反応やエステル化反応では公知の触媒を用いることができるが、重合反応触媒としてはフィルム特性の点からチタン化合物、特に有機チタン化合物を用いる必要がある。

【0011】この有機チタン化合物としては、例えば特開昭63-278927号公報に記載されているものを挙げることができる。さらに説明すると、チタンのアルコレートや有機酸塩、テトラアルキルチタネートと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応物等を例示でき、好ましい具体例としてチタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキシド、酢酸チタン、安息香酸チタン、トリメリット酸チタン、テトラブチルチタネートと無水トリメリット酸との反応物等を挙げることができる。

【0012】チタン化合物の使用量は、そのチタン原子がポリエステル中に7~120ppm、好ましくは7.5~75ppmとなる量である。ポリエステル中のチタン原子が7ppm未満では重合反応の時間が長くなり、一方120ppmを超えると重合反応中に熱分解反応が同時に進行するため、重合度が上らなくなり、好ましくない。チタン化合物の添加時期は重合反応初期以前であれば何時でもよく、例えばエステル交換反応開始時より存在せしめてもよいし、また重合反応速度をコントロールする目的で2回以上に分けて添加する方法を用いてもよい。チタン化合物、特に有機チタン化合物は反応系内で様々な形に変化するものであり、最終的に生成したポリエステル中には最初に添加したものとは異なった化合物で存在する可能性がある。

【0013】本発明においては、上記のポリエステルの常法によりダイから熔融押し出し急冷して、所望により更に少なくとも一軸方向に延伸配向し、そして熱固定することによってフィルムとする。二軸延伸は、例えば逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法等の二軸延伸法で行うことができる。

concrete example where this polyester is desirable, these copolymer or these and also the blend or the like of the other resin of the small fraction is included. Among these, especially polyethylene terephthalate, the polyethylene-2,6-naphthalate is desirable.

[0010] This polyester can produce the until recently with the method which is known. It is possible the terephthalic acid and the ester exchange reaction to do the for example and the polyethylene terephthalate, to produce with the method which the reaction product the polymerization does the ethyleneglycol the esterification reaction or the dimethyl terephthalate and the ethyleneglycol next. With this ester exchange reaction and the esterification reaction it is possible to use the catalyst of the public knowledge, but it is necessary to use the titanium compound and the especially organic titanium compound from the point of the film characteristic as the polymerization reaction catalyst.

[0011] As this organic titanium compound, it can list those which are stated in the for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-278927 disclosure. Furthermore when you explain, be able to illustrate the alcoholate and the organic acid salt, the tetraalkyl titanate of the titanium and the aromatic polyvalent carboxylic acid or the reaction product etc of the anhydride, it can list the titanium tetra butoxide, the titanium tetra isopropoxide, the titanium oxalate, the titanium acetate, the titanium benzoate, the titanium trimellitate, the tetra butyl titanate and the reaction product etc of the anhydrous trimellitic acid as the desirable concrete example.

[0012] The amount used of the titanium compound is the quantity where the titanium atom becomes the 7 to 120 ppm and the preferably, 7.5 to 75 ppm in the polyester. When the titanium atom in the polyester under the 7 ppm the time of the polymerization reaction is long either, exceeds the 120 ppm, because in the polymerization reaction the thermal decomposition reaction advances to the same time, the degree of polymerization does not rise and or, is not desirable. The addition time of the titanium compound if it is before the polymerization reaction initial stage, is good anytime, is possible to exist from at the time of for example ester exchange reaction start and, in addition dividing the polymerization reaction rate into the 2 time or greater with the object which the control is done, making use of the method which it adds it is good. The titanium compound and the especially organic titanium compound are something which inside the reaction system changes in various shapes, the finally those which are added first there is a possibility which exists with the compound which differs in the polyester which is formed.

[0013] Regarding this invention, the melt extrusion it does the above-mentioned polyester from the die with the conventional method and the quench does, furthermore the stretch orientation it does at least in the uniaxial direction with desire, it makes the film and by the heat-set doing. To do with the

得られる二軸配向ポリエステルフィルムは通常、差動走査熱量計を用い窒素雰囲気下昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で求めた融解熱が 4 cal/g 以上となる結晶配向特性を有する。延伸配向後のフィルムの厚さは、一般に $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0014】本発明においてはポリエステルを熔融押出す前にリン原子を含有させる必要がある。このリン原子を含有させる方法は、ポリエステルにリン化合物を添加することによって達成できる。ここでリン化合物とは化合物中にリンを含有しているものであれば特に限定されるものではない。例えば、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びそれらの誘導体などが挙げられる。具体的には、リン酸、亜リン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、リン酸アンモニウムなどを挙げることができる。これらのリン化合物は二種以上を併用してもよい。

【0015】リン化合物の添加量は、ポリエステル中のリン原子とチタン原子のグラム原子比 (P/Ti) が $0.5 \sim 4.0$ 、好ましくは $0.5 \sim 3.0$ であり、かつポリエステル中のリン原子の総量が 150 ppm 以下、好ましくは 115 ppm 以下を満足する必要がある。このグラム原子比 (P/Ti) が 0.5 未満ではポリエステルの耐熱性向上効果が不十分であり、一方 4.0 を超えると、過剰のリン化合物による副作用、例えば分解作用が生じ、好ましくない。

【0016】リン化合物の添加時期は、ポリエステルの重合反応が実質的に完了した段階からポリマーをダイより熔融押出す迄の段階であり、この間であれば任意に選択できる。また添加は一度に行ってもよいし、2回以上に分割して行ってもよい。添加方法としては、所定量のリン化合物を直接添加する方法、あるいはリン化合物を高濃度含有する、いわゆるマスターポリマー（マスターバッチ）を添加する方法等が挙げられる。すなわち、重合反応末期の熔融ポリエステルにリン化合物の所定量を直接添加する方法、あるいは媒体で希釈したリン化合物の所定量を添加する方法、固体状のポリエステルにリン化合物の所定量を添加し混合する方法あるいはマスターポリマーの所定量を混合する方法、ポリエステルフィルムの熔融押出し時にリン化合物の所定量を熔融混練する方法あるいはマスターポリマーの所定量を熔融混練する方法等を好ましく挙げることがで

biaxial stretching method of the for example sequential biaxial stretching method and the simultaneous biaxial stretching method etc it is possible the biaxial stretching. The biaxially oriented polyester film which is obtained has the crystal orientation characteristic where the heat of fusion which usually was sought with the rate of temperature increase $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under the nitrogen atmosphere making use of the differential scanning calorimeter is above the 4 cal/g . The thickness of the film after the stretch orientation, is the 0.5 to $100 \mu\text{m}$ and the preferably, 1 to $50 \mu\text{m}$ generally.

[0014] The melt extrusion before doing the polyester, it is necessary to contain the phosphorus atom regarding this invention. It can achieve the method which contains this phosphorus atom, by adding the phosphorus compound to the polyester. If the phosphorus compound is something which contains the phosphorus in the compound here, it is not something which especially is limited. You can list the for example, the phosphoric acid, the phosphorous acid, the phosphonic acid and those derivative or the like. Concretely, it can list the phosphoric acid, the phosphorous acid, the trimethyl phosphate ester, the tributyl phosphate ester, the triphenyl phosphate ester, the monomethyl phosphate ester, the dimethylphosphate ester, the phenyl phosphonic acid, the dimethyl phenylphosphonate ester, the diethyl phenyl phosphonate ester and the ammonium phosphate or the like. These phosphorus compound the combined use may do above the two kinds.

[0015] As for the addition quantity of the phosphorus compound, the phosphorus atom in the polyester and the gram atomic ratio (P/Ti) of the titanium atom are the 0.5 to 4.0 and the preferably, 0.5 to 3.0 , it is necessary at the sametime for the total weight of the phosphorus atom in the polyester to satisfy the 150 ppm or less and the preferably, 115 ppm or less. This gram atomic ratio (P/Ti) under the 0.5 the heat resistance improved effect of the polyester is the insufficient, when it exceeds 4.0 , the side effect and the for example decomposition action due to the phosphorus compound of the excess occur, are not desirable.

[0016] If the addition time of the phosphorus compound until from the step which the polymerization reaction of the polyester completes in the actual the polymer the melt extrusion is done from the die, is the step and is between this it can select optionally. In addition it is possible at one time as for to add and, the dividing doing in the 2 time or greater, it is possible to do. As the addition method, you can list the method etc which the high concentration contains the method or the phosphorus compound which adds the phosphorus compound of the predetermined amount directly, add the so-called master polymer (master batch). The method which adds the predetermined amount of the phosphorus compound directly in the molten polyester of the namely, polymerization reaction end stage. Or the method which adds the predetermined amount of the phosphorus compound to the polyester of the method and

きる。

【0017】本発明においては、ポリエステルに不活性な微粒子（滑剤）、帯電防止剤、遮光剤、安定剤等を所望により含有させることができ、また易接着性、滑り性、帯電防止性、離型性等のポリエステルフィルムの表面特性向上のための当業界でよく知られたコーティングを実施することは本発明の効果を損なうものでない限り、一向に差し支えない。

【0018】本発明のポリエステルフィルムは、特にフィルム中の不溶性異物が少なく、かつ耐熱性に優れるため、非常に平坦な磁気テープ用のベース、特に金属薄膜磁性層を形成する磁気テープ用ベース、コンデンサー用途、回路形成用途に有用である。

【0019】本明細書における種々の特性は下記の方法で測定される。

【0020】(1) 固有粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノール溶液中35℃で測定した値から求める。

【0021】(2) ポリエステル中のTi, P量

ポリマー又はフィルムの所定量を塩酸と硝酸の混酸で分解し、イットリウム溶液を添加し定容とした後JIS G1258に基づいてイットリウム内標準法により、誘導結合プラズマ発光分光法を用いてフィルム中のTi, P量を測定する。

【0022】(3) 耐熱性

フィルムを空気雰囲気下220℃で30分間緊張処理した時の処理前後の固有粘度の低下率を下式により評価する。

【0023】

the solid state which add the predetermined amount of the phosphorus compound which is diluted with the medium and mixes or the method which mixes the predetermined amount of the master polymer. The method which the melt extrusion of the polyester film it does and the time the melt mixing it does the predetermined amount of the phosphorus compound. Or the melt mixing is done the method etc which, can the predetermined amount of the master polymer list desirably.

[0017] Regarding this invention, The inert fine particle (lubricant), be able to contain the antistatic agent, the light blocking agent and the stabilizer etc in the polyester by desire, in addition if being this industry for surface characteristic improvement of the polyester film of the ease of bonding, the slipperiness, the antistatic property and the mold release property etc the fact that the coating which is informed well is executed is not something which impairs the effect of this invention, it does not become inconvenient absolutely.

[0018] Because as for the polyester film of this invention, the insoluble foreign matter in the especially film is little, at the same time is superior in the heat resistance, the base of the extremely flat for magnetic tape, it is useful in the for magnetic tape base, the condenser application and the circuit forming application which form the especially metal thin film magnetic layer.

[0019] The various characteristic in the this specification is measured with the below-mentioned method.

[0020] (1) Intrinsic viscosity $[\eta]$

It seeks from the value which was measured with the 35 °C in the ortho-chlorophenol melt.

[0021] (2) Ti, P quantity in polyester

The predetermined amount of the polymer or the film the decomposition is done with the mixed acid of the hydrochloric acid and the nitric acid, the yttrium solution is added and after making the constant volume, on the basis of the JIS G1258 the Ti, P quantity in the film is measured with the yttrium internal standard method, making use of the inductively coupled plasma photoemission spectroscopy method.

[0022] (3) Heat resistance

When the film the 30-minute tension treating with the 220 °C under the air atmosphere, the decrease of the intrinsic viscosity of the treatment before and after is appraised with the formula below.

[0023]

$$\text{固有粘度の低下率 (\%)} = \frac{[\text{処理前の固有粘度}] - [\text{処理後の固有粘度}]}{[\text{処理前の固有粘度}]} \times 100$$

【0024】x : 固有粘度の低下率が50%以上

Δ : 固有粘度の低下率が20~50%

○ : 固有粘度の低下率が20%未満

【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に説明する。
なお、例中の部は重量部を意味する。

【0026】

【実施例1】2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100部とエチレングリコール60部の混合物にチタニートラブトキシaid 0.0111部を添加し、150℃から240℃に徐々に昇温しながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応率が98%となった時点で、反応生成物を重合反応器に移し、高温真空下（最終内温290℃）にて重合反応を行って固有粘度0.57のポリエチレン-2,6-ナフタレートを得た。

【0027】このポリエチレン-2,6-ナフタレートチップ100部にフェニルホスホン酸0.0104部を添加し、V型ブレンダーにて混合した後、170℃にて5時間乾燥処理を行った。その後常法に従ってダイより熔融押出し、急冷して厚さ180μmの未延伸フィルムを作成し、次いで該未延伸フィルムを縦方向に140℃で4.0倍、横方向に155℃で5.0倍の逐次二軸延伸を行い、更に220℃で10秒間熱固定を行って厚さ9.0μmの二軸配向フィルムを作成した。

【0028】このフィルムの特性を表1に示す。

【0029】

【実施例2】ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール70部、酢酸マンガ・4水塩0.019部及び酢酸カリウム0.0025部を反応器に仕込み、内温を145℃から徐々に上げながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応率が95%となった時点でトリメチルホスフェート0.0108部を添加し、更に平均粒径0.25μmの二酸化ケイ素のエチレングリコールスラリー（二酸化ケイ素の10wt%/エチレングリコールスラリー

[0024]x : decrease of intrinsic viscosity 50 % or higher

Δ : decrease of intrinsic viscosity 20 to 50 %

.circ. : decrease of intrinsic viscosity under of 20 %

[0025]

[Working Example(s)] Listing the below and the Working Example, furthermore you explain this invention. Furthermore, the section in example means the parts by weight.

[0026]

[Working Example 1] While adding the titanium tetra butoxide 0.0111 part to the mixture of the dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate 100 parts and the ethyleneglycol 60 part, gradually from the 150 °C heating to the 240 °C it did the ester exchange reaction. With the time point where the ester exchange reaction ratio had become the 98 %, the reaction product was moved to the polymerization reactor, the polymerization reaction was done with the (final internal temperature 290 °C) under the high temperature vacuum and the polyethylene -2,6- naphthalate of the intrinsic viscosity 0.57 was obtained.

[0027] The phenyl phosphonic acid 0.0104 part was added to this polyethylene -2,6- naphthalate tip 100 parts, after mixing with the V type blender, the 5 hours drying was done with the 170 °C. After that following to the conventional method, the melt extrusion it did from the die, the quench did and drew up the unstretched film of the thickness 180 μm, the said unstretched film in the machine direction with the 140 °C 4.0 time, in the transverse direction did the sequential biaxial stretching method of 5.0 time next with the 155 °C, furthermore did the 10 second heat-set with the 220 °C and drew up the biaxially oriented film of the thickness 9.0 μm.

[0028] The characteristic of this film is shown in the Table 1.

[0029]

[Working Example 2] While inserting the dimethyl terephthalate 100 parts, the ethyleneglycol 70 part, the manganese acetate tetrahydrate 0.019 part and the potassium acetate 0.0025 part in the reactor, increasing the internal temperature gradually from the 145 °C it did the ester exchange reaction. The trimethyl phosphat 0.0108 part was added with the time point where the ester exchange reaction ratio had become the 95 %, furthermore the ethylene glycol slurry (10 wt% / ethylene glycol

） 0.5部を添加した。そして十分攪拌した後、チタントラプトキサイド0.00876部を添加した。次いで反応生成物を重合反応器に移し、高温真空下（最終内温290℃）にて重合反応を行い、固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレートを得た。次いでこの熔融状態のポリエチレンテレフタレート100部にトリメチルホスフェート0.00438部を添加し、十分攪拌した後、固有粘度0.60のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0030】このポリエチレンテレフタレートを常法に従って、乾燥、熔融押出し、急冷して厚さ150μmの未延伸フィルムを作成し、次いで該未延伸フィルムを縦方向に90℃で3.6倍、横方向に105℃で3.7倍の逐次二軸延伸を行い、更に230℃で10秒間熱固定を行って厚さ10.5μmの二軸配向フィルムを作成した。この際、横延伸前の一軸延伸フィルムに次の組成の塗液をロールコート法でフィルムの一表面に塗布した。

【0031】フィルム表面に塗布した塗液の組成：

アクリル樹脂

（日本純薬（株）製ジュリマーAT-510）

の3.0wt%溶液 80.0部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

（日本油脂（株）製NS240）

の3.0wt%溶液 20.0部

このフィルムの特性を表1に示す。

【0032】

【実施例3】ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール70部及びチタントライソプロポキシド0.0293部を反応器に仕込み、内温を145℃から徐々に上げながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応率が97%となった時点で正リン酸0.00253部を添加し、十分攪拌した。次いで反応生成物を重合反応器に移し、高温真空下（最終内温290℃）にて重合反応を行い、固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート（A）を得た。

【0033】一方熔融状態のポリエチレンテレフタレート

slurry of silica) 0.5 part of the silica of the average particle diameter 0.25 μm was added. And the fully after agitating, the titanium tetra butoxide 0.00876 part was added. Next, the reaction product was moved to the polymerization reactor, the polymerization reaction was done with the (final internal temperature 290 °C) under the high temperature vacuum, the polyethylene terephthalate of the intrinsic viscosity 0.62 was obtained. Next, the trimethyl phosphate 0.00438 part was added to the polyethylene terephthalate 100 parts of this molten state, the fully after agitating, the polyethylene terephthalate of the intrinsic viscosity 0.60 was obtained.

[0030] Following this polyethylene terephthalate to the conventional method, drying and the melt extrusion it did, the quench did and drew up the unstretched film of the thickness 150 μm, the said unstretched film in the longitudinal direction with the 90 °C in the 3.6-fold and the transverse direction did the sequential biaxial stretching method of 3.7 times next with the 105 °C, furthermore did the 10 second heat-set with the 230 °C and drew up the biaxially oriented film of the thickness 10.5 μm. In this case, in the uniaxially oriented film before the transverse draw the coating liquid of the following composition with the roll coating method the painting was designated as one surface of the film.

[0031] The composition of the coating liquid which the coating is made the film surface . .

Acrylic resin

(Japan pure medicine (strain) Make Jurimar AT-510)

3.0 wt% solution 80.0 part

Polyoxyethylene nonyl phenyl ether

(NOF (strain) Make NS240)

3.0 wt% solution 20.0 part

The characteristic of this film is shown in the Table 1.

[0032]

[Working Example 3] While inserting the dimethyl terephthalate 100 parts, the ethyleneglycol 70 part and the titanium tetra isopropoxide 0.0293 part in the reactor, increasing the internal temperature gradually from the 145 °C it did the ester exchange reaction. It added the orthophosphoric acid 0.00253 part with the time point where the ester exchange reaction ratio had become the 97 %, the fully agitated. Next, the reaction product was moved to the polymerization reactor, the polymerization reaction was done with the (final internal temperature 290 °C) under the high temperature vacuum, the polyethylen terephthalate (A) of the intrinsic viscosity 0.62 was btained.

[0033] The orthophosphoric acid 1.008 part was added to the

(A)に正リン酸1.008部を添加し、十分攪拌した後、固有粘度0.60のポリエチレンテレフタレート(B)を得た。

【0034】これらのポリエチレンテレフタレートチップ(A)、(B)を常法にて乾燥した後ポリエチレンテレフタレート(A)99.2部とポリエチレンテレフタレート(B)0.8部を十分混合し、常法に従って溶融押出し、急冷して厚さ130 μ mの未延伸フィルムを作成し、次いで該未延伸フィルムを縦方向に90℃で3.6倍、横方向に110℃で4.0倍の逐次二軸延伸を行い、更に220℃で7秒間熱固定を行って厚さ9.0 μ mの二軸配向フィルムを作成した。

【0035】このフィルムの特性を表1に示す。

【0036】

【実施例4】テレフタル酸のビス- β -ヒドロキシエチルエステル100部、テレフタル酸65部及びエチレングリコール29部の混合物を210~230℃の温度でエステル化反応を行った。反応により生成する水の留出量が13部となった時点で反応終了とし、反応生成物100部当り0.0067部の酢酸チタンを添加した後十分攪拌して、反応生成物を重合反応器に移し、高温真空下(最終内温285℃)にて重合反応を行って固有粘度0.60のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0037】このポリエチレンテレフタレートを常法に従って溶融押出しする際、ポリエチレンテレフタレート100部当り亜リン酸0.00769部を添加し、急冷して厚さ330 μ mの未延伸フィルムを作成し、次いで該未延伸フィルムを縦方向に90℃で3.6倍、横方向に105℃で3.7倍に逐次二軸延伸を行い、更に220℃で10秒間熱固定を行って厚さ25.0 μ mの二軸配向フィルムを作成した。

【0038】このフィルムの特性を表1に示す。

【0039】

【比較例1】実施例4において亜リン酸0.00769部を添加しないこと以外は実施例4と全く同様にして二軸配向フィルムを作成した。

【0040】このフィルムの特性を表1に示す。

polyethylene terephthalate (A) of the one melt n state, the fully afteragitating, the polyethylene terephthalate (B) of the intrinsic viscosity 0.60 was obtained.

【0034】These polyethylene terephthalate tip (A), the (B) after drying, the polyethylene terephthalate (A) 99.2 part and the polyethylene terephthalate (B) 0.8 part the fully are mixed with the conventional method, Following to the conventional method, the melt extrusion it did, the quench did and drew up the unstretched film of the thickness 130 μ m, the said unstretched film in the longitudinal direction with the 90 °C in the 3.6-fold and the transverse direction did the sequential biaxial stretching method of 4.0 time next with the 110 °C, furthermore did the 7 second heat-set with the 220 °C and drew up the biaxially oriented film of the thickness 9.0 μ m.

【0035】The characteristic of this film is shown in the Table 1.

【0036】

【Working Example 4】The bis- β hydroxyethyl ester 100 parts of the terephthalic acid, the mixture of the terephthalic acid 65 part and the ethylene glycol 29 part the esterification reaction was done with the temperature of the 210 to 230 °C. It made the reaction termination with the time point where the distillation quantity of the water which is formed with reaction had become the 13 part, per reaction product 100 parts after adding the titanium acetate of the 0.0067 part, the fully it agitated, moved the reaction product to the polymerization reactor, did the polymerization reaction with the (final internal temperature 285 °C) under the high temperature vacuum and obtained the polyethylene terephthalate of the intrinsic viscosity 0.60.

【0037】Following this polyethylene terephthalate to the conventional method, the case of the melt extrusion, per polyethylene terephthalate 100 parts it added the phosphorous acid 0.00769 part, the quench did and drew up the unstretched film of the thickness 330 μ m, the said unstretched film in the longitudinal direction with the 90 °C in the 3.6-fold and the transverse direction with the 105 °C did the sequential biaxial stretching method next in 3.7 time, furthermore did the 10 second heat-set with the 220 °C and drew up the biaxially oriented film of the thickness 25.0 μ m.

【0038】The characteristic of this film is shown in the Table 1.

【0039】

【Comparative Example 1】Other than the thing which does not add the phosphorous acid 0.00769 part in the Working Example 4 the biaxially oriented film was drawn up with completely as similar to the Working Example 4.

【0040】The characteristic of this film is shown in the Table 1.

【0041】

【比較例2】実施例4において亜リン酸0.00765部を正リン酸0.0459部に変更する以外は実施例4と全く同様にして二軸配向フィルムを作成した。

【0042】このフィルム特性を表1に示す。

【0043】

【比較例3】実施例4において酢酸チタン0.0067部を0.134部に変更し、固有粘度0.35のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0044】このポリエチレンテレフタレートを常法に従って熔融押出する際、ポリエチレンテレフタレート100部当り亜リン酸0.0427部を添加して実施例4と同様にして厚さ25.0 μ mの二軸配向フィルムを得た。

【0045】このフィルムの特性を表1に示すが、固有粘度が低くフィルムの強度、伸度ともに不十分で実用に供することはできなかった。

【0046】

【表1】

	フィルム中の Ti (ppm)	フィルム中の P (ppm)	リン原子とチタン原子 のグラム原子比 (P/Ti)	フィルムの 融点
実施例1	16	20	2.0	○
” 2	12	34	1.2	○
” 3	50	32	1.0	○
” 4	15	29	3.0	○
比較例1	15	0	0	×
” 2	15	145	15.0	×
” 3	299	161	0.83	×

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、ポリマーの熱安定性を高めてフィルム中の不溶性異物の生成を抑制し、優れた品質を有し、例えば磁気記録媒体、電気絶縁材、コンデンサー、メンブレンスイッチ、写真フィルム、ジアゾマイクロフィルム等のベースとして有用なポリエステルフィルムの製造方法を提供することができる。

[0041]

[Comparative Example 2] Other than modifying the phosphorous acid 0.0076 5 part in the orthophosphoric acid 0.045 9 part in the Working Example 4, the biaxially oriented film was drawn up with completely as similar to the Working Example 4.

[0042] This film characteristic is shown in the Table 1.

[0043]

[Comparative Example 3] The titanium acetate 0.006 7 part was modified in the 0.13 4 part in the Working Example 4, the polyethylene terephthalate of the intrinsic viscosity 0.35 was obtained.

[0044] Following this polyethylene terephthalate to the conventional method, the case of the melt extrusion, per polyethylene terephthalate 100 parts adding the phosphorous acid 0.042 7 part, you obtained the biaxially oriented film of the thickness 25.0 μ m to similar to the Working Example 4.

[0045] The characteristic of this film is shown in the Table 1, but the intrinsic viscosity the strength of the film, both the elongation could not offer to utility low with the insufficient.

[0046]

[Table 1]

[0047]

[Effects of the Invention] According to this invention, raising the heat stability of the polymer, you control the formation of the insoluble foreign matter in the film, you possess the quality which is superior, you are possible to offer the production method of the useful polyester film as the base of the for example magnetic recording medium, the electrically insulating material, the condenser, the membrane switch, the photographic film

and the diazo micro film etc.

—【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【比較例2】実施例4において亜リン酸0.00769部を正リン酸0.0459部に変更する以外は実施例4と全く同様にして二軸配向フィルムを作成した。

< filing amendment >

[Submission Date] June 23 of Heisei 5 day

[Amendment 1]

[Section of Amendment] Bill

[Amendment Item] 0041

[Amendment Method] Modification

[Content of Amendment]

[0041]

[Comparative Example 2] Other than modifying the phosphorous acid 0.0076 9 part in the orthophosphoric acid 0.045 9 part in the Working Example 4, the biaxially oriented film was drawn up with completely as similar to the Working Example 4.